

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-080325

(43)Date of publication of application : 26.03.1999

(51)Int.Cl. C08G 61/08

(21)Application number : 09-248490 (71)Applicant : MITSUI CHEM INC

(22)Date of filing : 12.09.1997 (72)Inventor : SUNAGA TADAHIRO  
SASAI TOSHIHIRO  
ASANUMA TADASHI

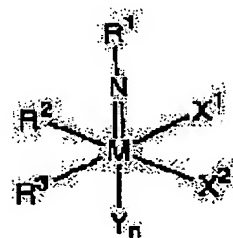
## (54) RING-OPENING METATHESIS POLYMERIZATION OF CYCLIC OLEFIN

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a ring-opening metathesis polymer without causing any side reactions by subjecting a cyclic olefin to ring-opening metathesis polymerization in the presence of a polymerization catalyst comprising a specific organic transition metal complex and organic metal compound.

**SOLUTION:** This objective polymer is obtained by subjecting 10 to 10,000 molar ratios of cyclic olefin (e.g. 8-cyanotetracyclo[4.4.0.1.12.5. 17.10]-3-dodecene) relative to an organic transition metal complex to ring-opening

polymerization in the presence of a polymerization catalyst (a molar ratio of an organic metal compound to the organic transition metal complex is 0.01 to 100) comprising the organic transition metal complex [e.g.  $W(N-2,6-C_6H_3-Me_2)Cl_2(O-t-Bu)_2$ ] of the formula (R<sup>1</sup> is alkyl or aryl; R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> are each alkoxy or aryloxy, etc.; X<sup>1</sup> and X<sup>2</sup> are each a halogen, alkyl, etc.; Y is phosphine, etc.; N is nitrogen; M is a transition metal of group VI in periodic table; and (n) is 0 to 2) and the organic metal compound (pref. triethylaluminum, etc.).



**BEST AVAILABLE COPY**

---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 02.05.2003

[Date of sending the examiner's  
decision of rejection]

[Kind of final disposal of application  
other than the examiner's decision  
of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for  
application]

[Patent number] 3662724

[Date of registration] 01.04.2005

[Number of appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

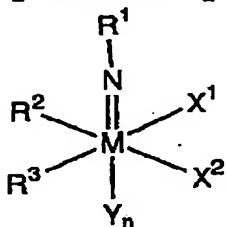
## CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] General formula [1]

[Formula 1]



[1]

(R1 expressed alkyl or aryl among the formula, mutually-independent [ of R2 and R3 ] could be carried out, and they could express alkoxy \*\*, aryloxy, alkylamide, or an aryl amide, and R2 and R3 may be combined mutually.) X1 X2 Mutually-independent is carried out, a halogen, alkyl, aryl, or alkyl silyl is expressed, and Y is phosphines, ether, or amines. N is nitrogen, M is transition metals chosen from the 6th group of a periodic table, and n is the integer of 0-2. The ring-opening-methathesis approach characterized by carrying out the polymerization of the annular olefin and considering as a ring-opening-methathesis object under existence of the polymerization catalyst which consists of an organic transition metal complex expressed and an organometallic compound.

[Claim 2] The approach according to claim 1 of carrying out the polymerization of this annular olefin under coexistence of the compound which has an unsaturated bond.

[Claim 3] The approach according to claim 1 or 2 this organometallic compound is an alkylaluminum compound.

[Claim 4] The approach according to claim 1 to 3 of carrying out the polymerization of the annular olefin, since this organic transition metal complex and this organometallic compound are contacted beforehand.

[Claim 5] The approach according to claim 1 to 3 of carrying out the polymerization of the annular olefin, since the compound which has this organic transition metal complex, this organometallic compound, and this unsaturated bond is contacted beforehand.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

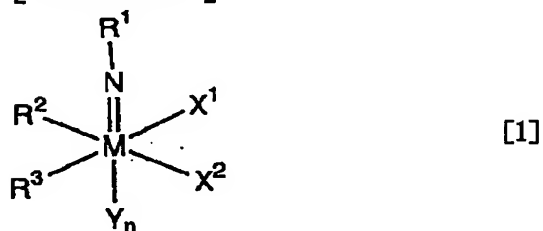
## CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] General formula [1]

[Formula 1]



(R1 expressed alkyl or aryl among the formula, mutually-independent [ of R2 and R3 ] could be carried out, and they could express alkoxy \*\* aryloxy, alkylamide, or an aryl amide, and R2 and R3 may be combined mutually.) X1 X2 Mutually-independent is carried out, a halogen, alkyl, aryl, or alkyl silyl is expressed, and Y is phosphines, ether, or amines. N is nitrogen, M is transition metals chosen from the 6th group of a periodic table, and n is the integer of 0-2. The ring-opening-methathesis approach characterized by carrying out the polymerization of the annular olefin and considering as a ring-opening-methathesis object under existence of the polymerization catalyst which consists of an organic transition metal complex expressed and an organometallic compound.

[Claim 2] The approach according to claim 1 of carrying out the polymerization of this annular olefin under coexistence of the compound which has an unsaturated bond.

[Claim 3] The approach according to claim 1 or 2 this organometallic compound is an alkylaluminum compound.

[Claim 4] The approach according to claim 1 to 3 of carrying out the polymerization of the annular olefin, since this organic transition metal complex and this organometallic compound are contacted beforehand.

[Claim 5] The approach according to claim 1 to 3 of carrying out the

polymerization of the annular olefin, since the compound which has this organic transition metal complex, this organometallic compound, and this unsaturated bond is contacted beforehand.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention carries out the polymerization of an annular olefin, especially the annular olefin containing a polar group using the polymerization catalyst which consists of an organic transition metal complex and an organometallic compound, and relates to the approach of manufacturing a ring-opening-methathesis object.

[0002]

[Description of the Prior Art] As a catalyst which carries out the ring opening methathesis of the annular olefin, it is Olefin. The catalyst system which consists of combination of \*\* (or \*\*) catalysts, such as Lewis acid, such as the compound and the organic aluminum of transition metals of four to periodic-table 8 group which are indicated by Metathesis (Kenneth J.Ivin;1983 AcademicPress, London), such as tungsten chloride, oxidation tungsten chloride, a molybdenum chloride, a titanium chloride, or vanadium chloride, and organic tin, is known. However, when these catalyst systems can be used for the ring opening methathesis of the annular olefin which has a polar functional group, since there are problems, like cause side reaction, and a polymerization reaction does not occur, or a polymerization object causes gelation, it is very rare.

[0003] It is Richard about the alkylidene complex compound catalyst of the tungsten which, on the other hand, carries out the ring opening methathesis of the annular olefin in recent years unlike the metathesis catalyst system of these former, without needing above-mentioned Lewis acid, or molybdenum. R.Schrock and others (Acc.Chem.Res.1990, 23(5)158;Organometallics 1990.9, 2262;J.Am.Chem.Soc., 1990, 112, 3875) has reported. In the conventional metathesis catalyst system, these

complex compound catalysts made possible the polymerization of the annular olefin which has the difficult polar functional group, and also enabled composition of a block copolymer at a living reaction.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] According to the above-mentioned approach, in a synthetic path, a metal-alkylidene complex is compounded from a diimide dialkyl tungsten or a molybdenum complex by alpha-hydrogen elimination reaction of the alkyl group by the trifluoro methansulfonic acid which is an expensive reagent. Furthermore, since it is a living reaction, in order to obtain the polymer of one molecule, the complex of one molecule is needed and, in addition to an expensive catalyst, there is a problem that economical efficiency is very low, from a viewpoint of the manufacturing cost of a polymerization product. Therefore, it is cheap and development of the catalyst which can carry out the polymerization of the annular olefin which has a polar functional group by the same catalyst engine performance as the above, without causing side reaction is desired.

[0005] The purpose of this invention is to offer the approach of carrying out the ring opening methathesis of an annular olefin, especially the annular olefin which has a polar group at high catalyst effectiveness, without causing side reaction.

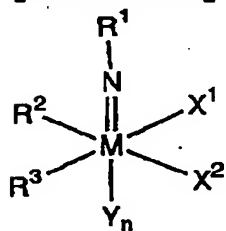
[0006]

[Means for Solving the Problem] this invention persons inquired wholeheartedly that the above-mentioned technical problem should be solved, and completed this invention.

[0007] That is, the ring-opening-methathesis approach of this invention is a general formula [1].

[0008]

[Formula 2]



[1]

(R1 expressed alkyl or aryl among the formula, mutually-independent [ of R2 and R3 ] could be carried out, and they could express alkoxy \*\*, aryloxy, alkylamide, or an aryl amide, and R2 and R3 may be combined mutually.) X1 X2 Mutually-independent is carried out, a halogen, alkyl, aryl, or alkyl silyl is expressed, and Y is phosphines, ether, or amines. N



is nitrogen, M is transition metals chosen from the 6th group of a periodic table, and n is the integer of 0–2. It is characterized by carrying out the polymerization of the annular olefin and considering as a ring-opening-methathesis object under existence of the polymerization catalyst which consists of an organic transition metal complex expressed and an organometallic compound.

[0009]

[Embodiment of the Invention] In the organic transition metal complex of the general formula [1] which constitutes the polymerization catalyst of this invention, R1 is alkyl or aryl. Here alkyl Or it is cycloalkyl of carbon numbers 3–20 preferably. desirable -- the straight chain of carbon numbers 1–20, or a branched chain-like thing -- Methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, tert-butyl, or cyclohexyl is mentioned. For example, moreover, aryl It is the thing of carbon numbers 6–20 preferably, for example, they are phenyl or 2, 3 and 4, 1 that has the substituent listed to either of the 5 or 6th place below – 5 permutation phenyl. As the substituent Methyl, The same alkyl or cycloalkyl as the above of ethyl, propyl, isopropyl, butyl, terr-butyl, cyclohexyl, etc., Or the same aryl as the above of phenyl, naphthyl, etc. or trimethylsilyl, The alkyl silyl or alkyl aryl silyl which has the same alkyl group or same aryl group as the above of dimethylphenyl silyl etc., Or alkoxy [, such as halogens /, such as a fluorine chlorine, a bromine, or iodine, / or methoxy, and ethoxy \*\* propoxy, ] \*\* or cyano \*\* is mentioned, and 1 which has the still more nearly same substituent as the above to naphthyl or either of the 2–8th place – 8 permutation naphthyl, etc. are mentioned.

[0010] Moreover, R2 and R3 It is alkoxy \*\* aryloxy, alkylamide, or an aryl amide, and is R2 and R3. You may join together mutually. If alkoxy \*\* is carried out here, it is the thing of carbon numbers 1–20 preferably.

Methoxy and ethoxy \*\* propoxy, isopropoxy, butoxy one, tert-butoxy, or cyclo hexanoxy is mentioned. For example, as aryloxy They are phenoxy or 2, 3 and 4, 1 that has the substituent listed to either of the 5 or 6th place below – 5 permutation phenoxy. As the substituent For example, methyl, The alkyl of the carbon numbers 1–20, such as ethyl, propyl, isopropyl, butyl, tert-butyl, and cyclohexyl, or the cycloalkyl of carbon numbers 3–20, Or aryl of the carbon numbers 6–20, such as phenyl and naphthyl, or trimethylsilyl, Alkyl silyl, such as dimethylphenyl silyl, or alkyl aryl silyl, Or alkoxy [, such as halogens /, such as a fluorine chlorine, a bromine, and iodine, / or methoxy, and ethoxy \*\* propoxy, ] \*\* or cyano \*\* is mentioned, and 1 which has the still more nearly same substituent as the above to naphthoxy one or either of the 2–8th place – 8

permutation naphthoxy, etc. are mentioned. Moreover, R2 and R3 As aryloxy, as for alkoxy \*\*\*\* combined mutually, - biphenoxy, and propyl - 1, 3-dioxy, cyclohexyl -1, 2-dimethoxy, 2, and 2 '1, 1'-BI-2-naphthoxy etc. is mentioned, for example.

[0011] furthermore, as alkylamide or an aryl amide The carbon number of an alkyl group is [ the alkylamide of 1-20 or the carbon number of an aryl group ] the aryl amide of 6-20 preferably. For example, N and N-dimethyl amide, N-methyl (N-tert-butyl) amide, N-methyl (N-trimethylsilyl) amide, N-phenyl-N-methylamide, N-phenyl (N-trimethylsilyl) amide, N-(2, 6-dimethylphenyl)-N-methylamide, N-(2, 6-diisopropylphenyl)-N-methylamide, an N-(2, 6-dimethylphenyl)-N-(trimethylsilyl) amide, an N-(2, 6-diisopropylphenyl)-N-(trimethylsilyl) amide, etc. are mentioned. Moreover, R2 and R3 As the alkyl amide combined mutually or an aryl amide, 1, 3-propyl-N, N'-dimethyl diamide, 1, 3-propyl-N, N'-JI (trimethylsilyl) diamide, 1, a 3-propyl-screw (phenyl amide), N, the N'-screw (trimethylsilyl) -2, 2'-biphenyl diamide, etc. are mentioned, for example. In the organic transition metal complex of the general formula [1] of this invention Moreover, X1, X2 A halogen, alkyl, aryl, or alkyl silyl is expressed. As a halogen, they are a fluorine, chlorine, a bromine, and iodine here. Again Preferably alkyl The thing of carbon numbers 1-20, for example, methyl, ethyl, Propyl, isopropyl, butyl, tert-butyl, or cyclohexyl is mentioned. Moreover, 1 which has substituents, such as the alkyl as the above with it, - 5 permutation phenyl, etc. are mentioned. [ desirable aryl and ] [ same to the thing of carbon numbers 6-20, for example, phenyl, 2 3 and 4, or the 5 or 6th place ] As alkyl silyl, the alkyl silyl in which the carbon number of alkyl groups, such as trimethylsilyl and dimethylphenyl silyl, may also contain the aryl group (carbon numbers 6-20) of 1-20 is mentioned, for example.

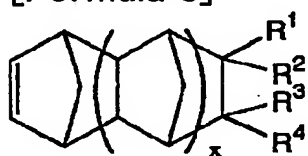
[0012] Furthermore, Y is phosphines, ether, or amines and is a neutral electron donor configured in transition metals. As phosphines, specifically A trimethyl phosphine, a triethyl phosphine, Aryl groups of carbon numbers 6-20, such as a dimethylphenyl phosphine and triphenyl phosphine, may be contained. The thoria reel phosphines of 6-20 are mentioned [ the carbon number of an alkyl group ] for the trialkylphosphine of 1-20, or the carbon number of an aryl group. Diethylether, tetrahydrofuran, 1, and 2-dimethoxyethane etc. is mentioned as ether, and alkylamine, such as a trimethylamine and triethylamine, a pyridine, a lutidine, etc. are mentioned as amines. Furthermore, M is transition metals chosen from the 6th group of the periodic table, and is MORIBUDENN or a tungsten preferably.

[0013] As a metal of the organometallic compound in this invention, the 14th group metal of the periodic table, for example, germanium, tin, etc. are mentioned, and a gallium, the 13th group metals of the periodic table, for example, aluminum, such as the 4th group metals of the periodic table, for example, titanium, such as the 2nd group metals of the periodic table, for example, magnesium etc., such as the 1st group metal of the periodic table, for example, a lithium, sodium, and a potassium, and a zirconium, etc. is these alkyl metals, an aryl metal, etc. as an organometallic compound. Specifically Furthermore, methyl lithium, butyl lithium, a phenyl lithium, Cyclopentadienyl sodium, a cyclopentadienyl potassium, An ethyl magnesium star's picture, butyl magnesium chloride, tert-butyl magnesium chloride, Neopentyl magnesium chloride, neo fill magnesium chloride, Dimethyl magnesium, dibutyl magnesium, dineopentyl magnesium, Dicyclopentadienyl titanium dichloride, dicyclopentadienyl dimethyl titanium, Trimethylaluminum, triethylaluminum, triisobutylaluminum, Methyl alumino MISAN, diethyl aluminum chloride, TORIMECHI rutin chloride, Thet Rames Chill Ching, Thet Love Chill Ching, etc. can be illustrated, the alkylaluminum of 1-20, alkyl magnesium, and ARUKI rutin are preferably used for the carbon number of an alkyl group, and especially alkylaluminum is used preferably. Moreover, these organometallic compounds may be used independently or may be used in two or more kinds of combination.

[0014] As an annular olefin which carries out a ring opening methathesis in this invention, they are a mono-annular olefin or a general formula [2].

[0015]

[Formula 3]



[2]

(-- you may differ, even if R1 -R4 is the same respectively among a formula, and it is chosen out of hydrogen, alkyl, aryl, an aralkyl, nitril, carboxyl, alkoxy carbonyl, an alkoxy \*\* halogen, or alkyl halide, and x expresses the integer of 0-3.) -- what is expressed is desirable.

[0016] The annular olefins of a general formula [2] are the derivative which is the bicyclo hept en whose x is 0, the derivative of the tetracyclo dodecen whose x is 1, the derivative of the hexacycloheptadecen whose x is 2, and the derivative of octacyclo DOKOSEN whose x is 3, and are R1 -R4. You may differ, even if

respectively the same, and it is chosen out of hydrogen, alkyl, aryl, an aralkyl, nitril, carboxyl, alkoxy carbonyl, an alkoxy \*\* halogen, or alkyl halide. Here, alkyl is the alkyl of carbon numbers 1-20, or cycloalkyl of carbon 3-20, for example, methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, tert-butyl, or cyclohexyl is mentioned. Aryl is six to carbon number 20 aryl, for example, phenyl or naphthyl is mentioned. An aralkyl is an aralkyl of carbon numbers 7-20. For example, benzyl, Phenethyl, phenyl isopropyl, 2-naphthyl methyl, 2-naphthyl ethyl, 2-naphthyl isopropyl etc. is mentioned and alkoxy carbonyl is the alkoxy carbonyl of carbon numbers 1-20. For example, methoxycarbonyl, ethoxycarbonyl, MENTOKISHI carbonyl, etc. are mentioned and those of alkoxy \*\*\*\*\* 1-20 with alkoxy \*\*, for example, methoxy, and ethoxy \*\* MENTOKISHI etc. is mentioned. Moreover, as a halogen, it is chlorine, iodine, a bromine, and a fluorine, and alkyl halide is the alkyl halide of carbon numbers 1-20, for example, fluoro methyl, chloro methyl, bromomethyl, difluoromethyl, dichloro methyl, dibromo methyl, trifluoromethyl, TORIKUORO methyl, tribromomethyl, etc. are mentioned.

[0017] As an example of the annular olefin of a general formula [2] A bicyclo [2.2.1] hept-2-en, a 5-methyl bicyclo [2.2.1] hept-2-en, A 5-ethyl bicyclo [2.2.1] hept-2-en, a 5-carboxy bicyclo [2.2.1] hept-2-en, A 5-carboxymethyl bicyclo [2.2.1] hept-2-en, a 5-benzyl bicyclo [2.2.1] HEPUTO 2-en, A 5-chloro bicyclo [2.2.1] hept-2-en, a 5-BUROMO bicyclo [2.2.1] hept-2-en, A 5-methoxy bicyclo [2.2.1] hept-2-en, a 5-ethoxy bicyclo [2.2.1] hept-2-en, 5 - Methyl-6-methyl bicyclo [2.2.1] hept-2-en, A 5-cyano bicyclo [2.2.1] hept-2-en, 5 - Cyano-5-methyl bicyclo [2.2.1] hept-2-en, A 5-dicyano bicyclo [2.2.1] hept-2-en, 5 - Cyano-6-methyl bicyclo [2.2.1] hept-2-en, 5 - Cyano-6-methoxy bicyclo [2.2.1] hept-2-en, A 5-cyano-6-carboxymethyl bicyclo [2.2.1] hept 2-en, 5 - Cyano-6-carboxy bicyclo [2.2.1] hept-2-en, 5 - Cyano-6-cyano bicyclo [2.2.1] hept-2-en, 5 - Cyano-6-trifluoromethyl bicyclo [2.2.1] hept-2-en, 5 - Cyano-6-fluoro bicyclo [2.2.1] hept-2-en, 5 - Cyano-6-difluoro bicyclo [2.2.1] hept-2-en, 5 - Cyano-6-phenyl bicyclo [2.2.1] hept-2-en, 5 - Cyano-6-benzyl bicyclo [2.2.1] hept-2-en, 5 - A cyano-6-cyclohexyl bicyclo [2.2.1] hept-2-en etc., Cyano bicyclo hept ens, tetracyclo [4.4.0.1.12.5.17.10]-3-dodecen, 8-methyl tetracyclo [4.4.0.1.12.5.17.10]-3-dodecen, 8-ethyl tetracyclo [4.4.0.1.12.5.17.10]-3-dodecen, 8-carboxy tetracyclo [4.4.0.1.12.5.17.10]-3-dodecen, 8-carboxymethyl tetracyclo [4.4.0.1.12.5.17.10]-3-dodecen, 8-benzyl tetracyclo [4.4.0.1.12.5.17.10]-3-dodecen, 8-chloro tetracyclo [4.4.0.1.12.5.17.10]-3-dodecen, 8-BUROMO tetracyclo

[4.4.0.1.12.5.17.10]-3-dodecen, 8-methoxy tetracyclo  
[4.4.0.1.12.5.17.10]-3-dodecen, 8-ethoxy tetracyclo [4.4.0.1.12.5.17.10]-  
3-dodecen, 8-methyl-9-methoxy tetracyclo [4.4.0.1.12.5.17.10]-3-  
dodecen, 8-methyl-9-carboxymethyl tetracyclo [4.4.0.1.12.5.17.10]-3-  
dodecen, 8-phenyl tetracyclo [4.4.0.1.12.5.17.10]-3-dodecen, 8-cyano  
tetracyclo [4.4.0.1.12.5.17.10]-3-dodecen, 8-cyano-8-methyl tetracyclo  
[4.4.0.1.12.5.17.10]-3-dodecen, 8-dicyano tetracyclo [4.4.0.1.12.5.17.10]-  
3-dodecen, 8-cyano-9-methyl tetracyclo [4.4.0.1.12.5.17.10]-3-dodecen,  
8-cyano-9-methoxy tetracyclo [4.4.0.1.12.5.17.10]-3-dodecen, 8-cyano-  
9-carboxymethyl tetracyclo [4.4.0.1.12.5.17.10]-3-dodecen, 8-cyano-9-  
carboxy tetracyclo [4.4.0.1.12.5.17.10]-3-dodecen, 8-cyano-9-cyano  
tetracyclo [4.4.0.1.12.5.17.10]-3-dodecen, 8-cyano-9-trifluoromethyl  
tetracyclo [4.4.0.1.12.5.17.10]-3-dodecen, 8-cyano-9-fluoro tetracyclo  
[4.4.0.1.12.5.17.10]-3-dodecen, 8-cyano-9-difluoro tetracyclo  
[4.4.0.1.12.5.17.10]-3-dodecen, 8-cyano-9-phenyl tetracyclo  
[4.4.0.1.12.5.17.10]-3-dodecen, 8-cyano-9-benzyl tetracyclo  
[4.4.0.1.12.5.17.10]-3-dodecen, Cyano tetracyclododecene, such as 8-  
cyano-9-cyclohexyl tetracyclo [4.4.0.1.12.5.17.10]-3-dodecen, Hexa  
cyclo [6.6.1.13.6.110.13.02.7.09.14]-4-heptadecene, 11-methyl hexa  
cyclo [6.6.1.13.6.110.13.02.7.09.14]-4-heptadecene, 11-ethyl hexa cyclo  
[6.6.1.13.6.110.13.02.7.09.14]-4-heptadecene, 11-carboxy hexa cyclo  
[6.6.1.13.6.110.13.02.7.09.14]-4-heptadecene, 11-benzyl hexa cyclo  
[6.6.1.13.6.110.13.02.7.09.14]-4-heptadecene, 11-carboxymethyl hexa  
cyclo [6.6.1.13.6.110.13.02.7.09.14]-4-heptadecene, 11-methoxy hexa  
cyclo [6.6.1.13.6.110.13.02.7.09.14]-4-heptadecene, 11-ethoxy hexa  
cyclo [6.6.1.13.6.110.13.02.7.09.14]-4-heptadecene, 11 - Methyl-12-  
carboxymethyl hexa cyclo [6.6.1.13.6.110.13.02.7.09.14]-4-heptadecene,  
11-cyano hexa cyclo [6.6.1.13.6.110.13.02.7.09.14]-4-heptadecene, 11 -  
Cyano-11-methyl hexa cyclo [6.6.1.13.6.110.13.02.7.09.14]-4-  
heptadecene, 11-dicyano hexa cyclo [6.6.1.13.6.110.13.02.7.09.14]-4-  
heptadecene, 11 - Cyano-12-methyl hexa cyclo  
[6.6.1.13.6.110.13.02.7.09.14]-4-heptadecene, 11 - Cyano-12-methoxy  
hexa cyclo [6.6.1.13.6.110.13.02.7.09.14]-4-heptadecene, 11 - Cyano-  
12-carboxymethyl hexa cyclo [6.6.1.13.6.110.13.02.7.09.14]-4-  
heptadecene, 11 - Cyano-12-carboxy hexa cyclo  
[6.6.1.13.6.110.13.02.7.09.14]-4-heptadecene, 11 - Cyano-12-cyano  
hexa cyclo [6.6.1.13.6.110.13.02.7.09.14]-4-heptadecene, 11 - Cyano-  
12-trifluoromethyl hexa cyclo [6.6.1.13.6.110.13.02.7.09.14]-4-  
heptadecene, 11 - Cyano-12-fluoro hexa cyclo  
[6.6.1.13.6.110.13.02.7.09.14]-4-heptadecene, 11 - Cyano-12-difluoro

hexa cyclo [6.6.1.13.6.110.13.02.7.09.14]-4-heptadecene, 11 - Cyano-12-phenyl hexa cyclo [6.6.1.13.6.110.13.02.7.09.14]-4-heptadecene, 11 - Cyano-12-benzyl hexa cyclo [6.6.1.13.6.110.13.02.7.09.14]-4-heptadecene, 11 - Cyano hexacycloheptadecen, such as cyano-12-cyclohexyl hexa cyclo [6.6.1.13.6.110.13.02.7.09.14]-4-heptadecene

Octacyclo [8.8.0.12.9.14.7.111.18.113.16.03.8.012.17]-5-DOKOSEN, 14-methyl octacyclo [8.8.0.12.9.14.7.111.18.113.16.03.8.012.17]-5-DOKOSEN, 14-ethyl octacyclo [8.8.0.12.9.14.7.111.18.113.16.03.8.012.17]-5-DOKOSEN, 14-carboxy octacyclo [8.8.0.12.9.14.7.111.18.113.16.03.8.012.17]-5-DOKOSEN, 14-benzyl octacyclo [8.8.0.12.9.14.7.111.18.113.16.03.8.012.17]-5-DOKOSEN, 14-carboxymethyl octacyclo [8.8.0.12.9.14.7.111.18.113.16.03.8.012.17]-5-DOKOSEN, 14-methoxy octacyclo [8.8.0.12.9.14.7.111.18.113.16.03.8.012.17]-5-DOKOSEN, 14-ethoxy octacyclo [8.8.0.12.9.14.7.111.18.113.16.03.8.012.17]-5-DOKOSEN, 14-methyl-15-carboxymethyl octacyclo [8.8.0.12.9.14.7.111.18.113.16.03.8.012.17]-5-DOKOSEN, 14-cyano octacyclo [8.8.0.12.9.14.7.111.18.113.16.03.8.012.17]-5-DOKOSEN, 14-cyano-14-methyl octacyclo [8.8.0.12.9.14.7.111.18.113.16.03.8.012.17]-5-DOKOSEN, 14-dicyano octacyclo [8.8.0.12.9.14.7.111.18.113.16.03.8.012.17]-5-DOKOSEN, 14-cyano-15-methyl octacyclo [8.8.0.12.9.14.7.111.18.113.16.03.8.012.17]-5-DOKOSEN, 14-cyano-15-methoxy octacyclo [8.8.0.12.9.14.7.111.18.113.16.03.8.012.17]-5-DOKOSEN, 14-cyano-15-carboxymethyl octacyclo [8.8.0.12.9.14.7.111.18.113.16.03.8.012.17]-5-DOKOSEN, 14-cyano-15-carboxy octacyclo [8.8.0.12.9.14.7.111.18.113.16.03.8.012.17]-5-DOKOSEN, 14-cyano-15-cyano octacyclo [8.8.0.12.9.14.7.111.18.113.16.03.8.012.17]-5-DOKOSEN, 14-cyano-15-trifluoromethyl octacyclo [8.8.0.12.9.14.7.111.18.113.16.03.8.012.17]-5-DOKOSEN, 14-cyano-15-fluoro octacyclo [8.8.0.12.9.14.7.111.18.113.16.03.8.012.17]-5-DOKOSEN, 14-cyano-15-difluoro octacyclo [8.8.0.12.9.14.7.111.18.113.16.03.8.012.17]-5-DOKOSEN, 14-cyano-15-phenyl octacyclo [8.8.0.12.9.14.7.111.18.113.16.03.8.012.17]-5-DOKOSEN, 14-cyano-15-benzyl octacyclo [8.8.0.12.9.14.7.111.18.113.16.03.8.012.17]-5-DOKOSEN, 14-cyano-15-cyclohexyl octacyclo [8.8.0.12.9.14.7.111.18.113.16.03.8.012.17] Cyano octacyclo DOKOSEN, such as]-5-DOKOSEN, can be mentioned.

[0018] Moreover, as a mono-annular olefin, the dimer of a cyclopentadiene etc. is mentioned to cycloolefins, such as cyclobutene,

cyclopentene, a cyclo heptene, and cyclooctane, and a pan.

[0019] As a compound which has the unsaturated bond used in this invention, for example Alpha olefins, such as ethylene, a propylene, a butene, trickery, a hexene, and octene, Or cycloolefins, such as cyclopropene, 3, and 3-dimethyl cyclopropene, 3-methyl-3-phenyl cyclopropene, 3, and 3-diphenyl cyclopropene Or silicon content olefins, such as a vinyl trimethyl silane, an allyl compound trimethyl silane, an allyl compound triethyl silane, and an allyl compound triisopropyl silane Or acrylic ester (meta), such as aromatic series vinyl, such as dienes, such as pentadiene, hexadiene, and heptadiene, or styrene, and a divinylbenzene, or methyl methacrylate, and methyl acrylate, is mentioned. The compound which has these unsaturated bonds may use two or more kinds together.

[0020] a mole ratio [ as opposed to / the amount of the compound used which has the unsaturated bond made to live together in this invention is desirable at the mole ratio to the annular olefin of the compound which has an unsaturated bond, and / 0.001-100, and the organic transition metal complex of the compound which the range of is 0.01-10 more preferably, and has an unsaturated bond ] — desirable — 0.1-1000 — it is the range of 1-500 more preferably.

[0021] In the mole ratio of an organometallic compound to the organic transition metal complex expressed with a general formula [1], the presentations of the polymerization catalyst of this invention are 0.01-100 preferably, and are 0.1-10 more preferably. Since an organic transition metal complex and an organometallic compound are contacted beforehand, make it more desirable, although an organic transition metal complex and an organometallic compound may be added by this catalyst presentation, without making the monomer of an annular olefin contact beforehand separately to start a polymerization reaction in addition to an annular olefin, in order to acquire high catalytic activity. The contact temperature in that case is -50 degrees C to 150 degrees C, and contact time is 24 or less hours.

[0022] Furthermore, the efficiency of initiator of a catalyst can be raised by using the polymerization catalyst which the compound which has an organic transition metal complex, an organometallic compound, and the above-mentioned unsaturated bond was contacted beforehand, and carried out \*\*\*\*\* of a catalyst. In the mole ratio of a compound which has an unsaturated bond to an organic transition metal complex, the amounts of contact of the compound which has the organic transition metal complex and unsaturated bond in that case are 0.1-100, and are



1–20 preferably. The contact temperature in that case is –50 degrees C to 150 degrees C, and contact time is 24 or less hours.

[0023] In the ring opening metathesis of this invention, in a mole ratio, the amount of the annular olefin used to an organic transition metal complex is 10–10000, and is 50–5000 preferably. Moreover, although this polymerization can also carry out a non-solvent, it may use a solvent. As a solvent to be used, a tetrahydrofuran, diethylether, dibutyl ether, Ether, such as dimethoxyethane and dioxane, benzene, toluene, Aromatic hydrocarbon, such as a xylene and ethylbenzene, a pentane, a hexane, Aliphatic hydrocarbon, such as a heptane, a cyclopentane, a cyclohexane, a methylcyclohexane, Aliphatic cyclic hydrocarbon, such as dimethylcyclohexane and a decalin, methylene dichloride, Halogenated hydrocarbon, such as cyclo ROETAN, a dichloroethylene, tetrachloroethane, a chlorobenzene, and trichlorobenzene, etc. is mentioned, and mixed use of these two or more kinds may be carried out.

[0024] The concentration of the annular olefin in the case of using a solvent by the ring opening metathesis in this invention is the range of 0.01 – 100 mol/L (liter), and polymerization concentration is –30–150 degrees C, and is ordinary temperature –100 degree C preferably. Moreover, the range of polymerization time amount is 10 minutes – 15 hours. Furthermore, in order to suspend a polymerization reaction, aldehydes, ketones, alcohols, etc. may be used.

[0025] After suspending a polymerization reaction in the case of solution polymerization, in addition to poor solvents, such as alcohol, a polymer can be settled, and a ring breakage metathesis polymer can be obtained for a polymer after recovery and desiccation according to filtration or centrifugal separation. Moreover, in the case of a suspension polymerization, in addition to a poor solvent, a ring breakage metathesis polymer can be obtained for a polymer after recovery and desiccation according to filtration or centrifugal separation as it is.

[0026]

[Example] Although the following examples explain this invention to a detail, this invention is not limited only to these examples.

[0027] About the average molecular weight of the polymer shown in the example, the obtained ring breakage metathesis polymer is dissolved into chloroform, and it is Shodex as 830by Jasco Corp.–RI, and a column as a GPC detector. k-805,804,803,802.5 was used and it measured under the conditions of rate-of-flow 1.0 ml/min at the room temperature. In addition, measured value is a value proofread in the polystyrene



standard.

[0028] the bottom of example 1 nitrogen-gas-atmosphere mind -- W(N-2 and 6-C6 H3-Me2) Cl2 2 (O-t-Bu) (29.6 (thf= tetrahydrofuran)mg, 0.05mmol) -- toluene (2.0ml) -- dissolving -- it -- triethylaluminum (11.4mg, 0.1mmol) -- in addition, it agitated at the room temperature for 1 hour, and the polymerization catalyst solution (a) was adjusted. the inside of 25ml flask -- 8-cyano tetracyclo [4.4.0.1.12.5.17.10]-3-dodecen, and (185mg, 1.0mmol) -- a desiccation tetrahydrofuran (10ml) -- dissolving -- further -- the monomer solution which mixed and adjusted 1.5-hexadiene (20.8mg, 0.25mmol) -- an above-mentioned polymerization catalyst solution (a) -- 0.1ml -- adding -- a room temperature -- 1-hour reaction \*\*\*\*\*. After adding a benzaldehyde (10.4mg, 0.098mmol) and agitating for 30 minutes, in addition to the 60ml methanol, the polymer solution was settled under churning. It filtered and dried and the 130mg polymer was obtained. When GPC analysis of the obtained polymer was performed, the chromatograph was a single peak, the number average molecular weight (Mn) was 32500, and the molecular-weight-distribution characteristic (Mw/Mn) was 2.63.

[0029] It replaced with the triethylaluminum of example 2 example 1, and 8-cyano tetracyclo [4.4.0.1.12.5.17.10]-3-dodecen, and diethyl aluminum chloride was performed like the example 1 except having used 12.0mg (0.1mmol) and 8-methyl tetracyclo [4.4.0.1.12.5.17.10]-3-dodecen (174mg), respectively. Polymer yield was 170mg, GPC was a single peak, Mn was 13200 and Mw/Mn was 2.70.

[0030] the bottom of example 3 nitrogen-gas-atmosphere mind -- W(N-2 and 6-C6 H3-Me2) Cl2 2 (O-t-Bu) (29.6 (thf)mg, 0.05mmol) -- toluene (2.0ml) -- dissolving -- it -- triethylaluminum (11.4mg, 0.1mmol), 1, and 5-hexadiene (17.3mg, 0.210mmol) -- in addition, it agitated at the room temperature for 1 hour, and the polymerization catalyst solution (b) was adjusted. the inside of 25ml flask -- 8-cyano tetracyclo [4.4.0.1.12.5.17.10]-3-dodecen, and (185mg, 1.0mmol) -- a desiccation tetrahydrofuran (10ml) -- dissolving -- further -- the monomer solution which mixed and adjusted 1.5-hexadiene (13.9mg, 0.169mmol) -- an above-mentioned polymerization catalyst solution (b) -- 0.1ml -- adding -- a room temperature -- 1-hour reaction \*\*\*\*\*. Henceforth, as a result of performing polymerization halt and polymer recovery actuation like an example 1, the 175mg polymer was obtained. When GPC analysis of the obtained polymer was performed, the chromatograph was a single peak, the number average molecular weight (Mn) was 34300, and the molecular-weight-distribution characteristic (Mw/Mn) was 2.60.

[0031] the bottom of example 4 nitrogen-gas-atmosphere mind -- W(N-2 and 6-C6 H3-Me2) Cl2 2 (O-t-Bu) (29.6 (thf)mg, 0.05mmol) -- toluene (2.0ml) -- dissolving -- it -- triethylaluminum (11.4mg, 0.1mmol) and an allyl compound trimethyl silane (23.9mg, 0.210mmol) -- in addition, it agitated at the room temperature for 1 hour, and the polymerization catalyst solution (c) was adjusted. 8-cyano tetracyclo

[4.4.0.1.12.5.17.10]-3-dodecen, and (185mg, 1.0mmol) are dissolved in a desiccation tetrahydrofuran (10ml) in 25ml flask, an allyl compound trimethyl silane (19.3mg, 0.169mmol) is mixed further, 0.1ml (c) of polymerization catalyst solutions is added to a monomer solution, and it is 1-hour reaction \*\*\*\*\* at a room temperature. Henceforth, as a result of performing polymerization halt and polymer recovery actuation like an example 1, the 150mg polymer was obtained. When GPC analysis of the obtained polymer was performed, the chromatograph was a single peak, the number average molecular weight (Mn) was 60800, and the molecular-weight-distribution characteristic (Mw/Mn) was 2.08.

[0032] When all other experiment actuation was similarly performed except for having set the addition of having made 1 and 5-hexadiene additive-free in example 5 example 1, and a polymerization catalyst solution (a) to 0.8ml, 185mg polymers were collected. GPC of the obtained polymer was a single peak, Mn was 79600 and Mw/Mn was 2.69.

[0033] When all other experiment actuation performed the preparation conditions of a polymerization catalyst solution (a) similarly except for 60 degrees C and having considered as churning for 1 hour in example 6 example 5, 184mg polymers were collected. GPC of the obtained polymer was a single peak, Mn was 56800 and Mw/Mn was 4.28.

[0034] When all other experiment actuation was similarly performed except for having added 3-methyl-3-phenyl-cyclopropene 6.5mg (0.05mmol), and having agitated the preparation conditions of a catalyst in example 7 example 5 for 3 hours at the time of preparation of a polymerization catalyst solution (a), 183mg polymers were collected. GPC of the obtained polymer was a single peak, Mn was 61000 and Mw/Mn was 3.80.

[0035] It carried out like the example 1 except having replaced with the triethylaluminum of example 8 example 1, and having carried out 19.3mg (0.1mmol) use of the neo fill magnesium chloride. Polymer yield was 62mg, GPC was a single peak, Mn was 26600 and Mw/Mn was 4.50.

[0036] It is W(N-2 and 6-C6 H3-Me2) Cl2 2 (O-t-Bu), without preparing a polymerization catalyst solution (a) in example 9 example 1. Polymer

yield was 10mg when triethylaluminum (11.8 (thf)mg, 0.02mmol) (4.6mg, 0.04mmol) was added to the direct polymerization solution.

[0037]

[Effect of the Invention] The ring opening methathesis which is high catalyst effectiveness, without causing side reaction for an annular olefin, especially the annular olefin which has a polar group using the polymerization catalyst which consists of an organic transition metal complex and an organometallic compound by this invention, and manufactures a ring-opening-methathesis object can be performed, and it is very useful industrially.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-80325

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月26日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 0 8 G 61/08

識別記号

F I  
C 0 8 G 61/08

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平9-248490

(22) 出願日 平成9年(1997) 9月12日

(71) 出願人 000005887  
三井化学株式会社  
東京都千代田区豊が岡三丁目2番5号

(72) 発明者 須永 忠弘  
大阪府高石市高砂1丁目6番地 三井東庄  
化学株式会社内

(72) 発明者 笹井 稔弘  
大阪府高石市高砂1丁目6番地 三井東庄  
化学株式会社内

(72) 発明者 浅沼 正  
大阪府高石市高砂1丁目6番地 三井東庄  
化学株式会社内

(74) 代理人 弁理士 若林 忠 (外4名)

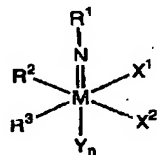
(54) 【発明の名称】 環状オレフィンの開環メタセシス重合方法

(57) 【要約】

【課題】 環状オレフィン、特に極性基を有する環状オレフィンを副反応を起すことなく、高い触媒効率で開環メタセシス重合し得る方法を提供する。

【解決手段】 環状オレフィンを、式[1]

【化1】



[1]

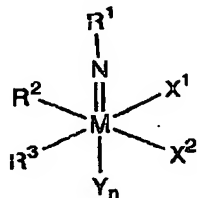
(式中、R<sup>1</sup> はアルキルまたはアリールを表し、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> は、互いに独立してアルコキシ、アリーロキシ、アルキルアミドまたはアリールアミドを表し、また、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> は互いに結合していてもよい。X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup> は、互いに独立して、ハロゲン、アルキル、アリールまたはアルキルシリルを表し、Yは、ホスフィン類、エーテル類またはアミン類である。Nは窒素であり、Mは周期表第6族から選ばれる遷移金属であり、nは0~2の整数

である。) で表される有機遷移金属錯体と有機金属化合物とからなる重合触媒の存在下に開環メタセシス重合する。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】 一般式〔1〕

## 【化1】



[1]

(式中、 $R^1$  はアルキルまたはアリールを表し、 $R^2$ 、 $R^3$  は、互いに独立してアルコキシ、アリールオキシ、アルキルアミドまたはアリールアミドを表し、また、 $R^2$ 、 $R^3$  は互いに結合していてもよい。 $X^1$ 、 $X^2$  は、互いに独立して、ハロゲン、アルキル、アリールまたはアルキルシリルを表し、 $Y$ は、ホスフィン類、エーテル類またはアミン類である。 $N$ は窒素であり、 $M$ は周期表第6族から選ばれる遷移金属であり、 $n$ は0～2の整数である。)で表わされる有機遷移金属錯体と有機金属化合物とからなる重合触媒の存在下に環状オレフィンを重合して開環メタセシス重合体とすることを特徴とする開環メタセシス重合方法。

【請求項2】 該環状オレフィンを不飽和結合を有する化合物の共存下で重合する請求項1に記載の方法。

【請求項3】 該有機金属化合物がアルキルアルミニウム化合物である請求項1または2に記載の方法。

【請求項4】 該有機遷移金属錯体と該有機金属化合物を予め接触させてから環状オレフィンを重合する請求項1～3のいずれかに記載の方法。

【請求項5】 該有機遷移金属錯体、該有機金属化合物および該不飽和結合を有する化合物を予め接触させてから環状オレフィンを重合する請求項1～3のいずれかに記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機遷移金属錯体と有機金属化合物とからなる重合触媒を用いて環状オレフィン、特に極性基を含有する環状オレフィンを重合して、開環メタセシス重合体を製造する方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】環状オレフィンを開環メタセシス重合する触媒としてはOlefin Metathesis (Kenneth J. Ivin; 1983 Academic Press, London)に記載されている塩化タングステン、酸化塩化タングステン、塩化モリブデン、塩化チタンまたは塩化バナジウムなどの周期表4～8族の遷移金属の化合物と有機アルミニウムや有機スズ等のようなルイス酸等の助(または共)触媒の組合せからなる触媒系などが知られている。しかしながら、こ

れらの触媒系を極性官能基を有する環状オレフィンの開環メタセシス重合に使用できる場合は、副反応を起こして重合反応が起こらないか、または重合物がゲル化を起こすなどの問題があるので極希である。

【0003】一方、近年、これら従来のメタセシス触媒系とは異なり、環状オレフィンを上述のルイス酸を必要とせずに開環メタセシス重合するタングステンまたはモリブデンのアルキリデン錯体触媒についてRichard R. Schrockら(Acc. Chem. Res. 1990, 23(5), 158; Organometallics 1990, 9, 2262; J. Am. Chem. Soc., 1990, 112, 3875)が報告している。これらの錯体触媒は従来のメタセシス触媒系では困難であった極性官能基を有する環状オレフィンの重合を可能にし、またリビング反応でブロック共重合体の合成をも可能にした。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】上記の方法によれば、合成経路においてジイミドジアルキルタングステンまたはモリブデン錯体から高価な試薬であるトリフルオロメタンスルホン酸によるアルキル基の $\alpha$ -水素脱離反応で金属-アルキリデン錯体を合成する。さらに、リビング反応である為、1分子のポリマーを得るためには、1分子の錯体を必要とし、高価な触媒に加えて重合製品の製造コストの観点から経済性が非常に低いという問題がある。したがって、安価で、かつ極性官能基を有する環状オレフィンを副反応を起すことなく、上記と同様の触媒性能で重合することができる触媒の開発が望まれる。

【0005】本発明の目的は、環状オレフィン、特に極性基を有する環状オレフィンを、副反応を起すことなく、高い触媒効率で開環メタセシス重合することができる方法を提供することにある。

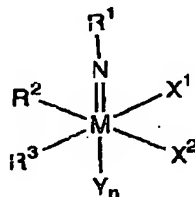
## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討し本発明を完成した。

【0007】即ち本発明の開環メタセシス重合方法は、一般式〔1〕

## 【0008】

## 【化2】



[1]

(式中、 $R^1$  はアルキルまたはアリールを表し、 $R^2$ 、 $R^3$  は、互いに独立してアルコキシ、アリールオキシ、アルキルアミドまたはアリールアミドを表し、また、 $R^2$ 、 $R^3$  は互いに結合していてもよい。 $X^1$ 、 $X^2$  は、

互いに独立して、ハロゲン、アルキル、アリールまたはアルキルシリルを表し、Yは、ホスフィン類、エーテル類またはアミン類である。Nは窒素であり、Mは周期表第6族から選ばれる遷移金属であり、nは0～2の整数である。)で表わされる有機遷移金属錯体と有機金属化合物とからなる重合触媒の存在下に環状オレフィンを重合して開環メタセシス重合体とすることを特徴とするものである。

#### 【0009】

【発明の実施の形態】本発明の重合触媒を構成する一般式[1]の有機遷移金属錯体において、 $R^1$ はアルキルまたはアリールであり、ここでアルキルは、好ましくは、炭素数1～20の直鎖または分枝鎖状のもの、または好ましくは炭素数3～20のシクロアルキルであり、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、tert-ブチルまたはシクロヘキシル等が挙げられ、また、アリールは、好ましくは炭素数6～20のものであり、例えば、フェニルまたは2、3、4、5、6位のいずれかに以下に挙げる置換基を有する1～5置換フェニルでありその置換基としてはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、tert-ブチル、シクロヘキシル等の上記と同様のアルキルもしくはシクロアルキル、またはフェニル、ナフチル等の上記と同様のアリール、またはトリメチルシリル、ジメチルフェニルシリル等の上記と同様のアルキル基またはアリール基を有するアルキルシリル類もしくはアルキルアリールシリル類、またはフッ素、塩素、臭素またはヨウ素等のハロゲン、またはメトキシ、エトキシ、プロポキシ等のアルコキシ、またはシアノ等が挙げられ、さらにナフチルまたは2～8位のいずれかに上記と同様の置換基を有する1～8置換ナフチル等が挙げられる。

【0010】また、 $R^2$ 、 $R^3$ はアルコキシ、アリールオキシ、アルキルアミドまたはアリールアミドであり、また、 $R^2$ 、 $R^3$ は互いに結合していてもよい。ここでアルコキシとしては、好ましくは炭素数1～20のものであり、例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、tert-ブトキシまたはシクロヘキサノキシ等が挙げられ、アリールオキシとしては、例えば、フェノキシまたは2、3、4、5、6位のいずれかに以下に挙げる置換基を有する1～5置換フェノキシでありその置換基としてはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、tert-ブチル、シクロヘキシル等の炭素数1～20のアルキルもしくは炭素数3～20のシクロアルキル、またはフェニル、ナフチル等の炭素数6～20のアリール、またはトリメチルシリル、ジメチルフェニルシリル等のアルキルシリルもしくはアルキルアリールシリル、またはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン、またはメトキシ、エトキシ、プロポキシ等のアルコキシ、またはシアノ等が挙げられ、さらにナフトキシまたは2～8位のいずれかに前記

と同様の置換基を有する1～8置換ナフトキシ等が挙げられる。また、 $R^2$ 、 $R^3$ が互いに結合しているアルコキシまたはアリールオキシとしては、例えば、プロピル-1、3-ジオキシ、シクロヘキシル-1，2-ジメトキシ、2，2'-ビフェノキシ、1，1'-ビ-2-ナフトキシ等が挙げられる。

【0011】さらに、アルキルアミドまたはアリールアミドとしては、好ましくはアルキル基の炭素数が1～20のアルキルアミドまたはアリール基の炭素数が6～20のアリールアミドであり、例えば、N、N-ジメチルアミド、N-メチル(N-tert-ブチル)アミド、N-メチル(N-トリメチルシリル)アミド、N-フェニル-N-メチルアミド、N-フェニル(N-トリメチルシリル)アミド、N-(2，6-ジメチルフェニル)-N-メチルアミド、N-(2，6-ジイソプロピルフェニル)-N-メチルアミド、N-(2，6-ジメチルフェニル)-N-(トリメチルシリル)アミド、N-(2，6-ジイソプロピルフェニル)-N-(トリメチルシリル)アミド等が挙げられる。また、 $R^2$ 、 $R^3$ が互いに結合しているアリールアミドまたはアリールアミドとしては、例えば、1，3-プロピル-N，N'-ジメチルジアミド、1，3-プロピル-N，N'-ジ(トリメチルシリル)ジアミド、1，3-プロピル-ビス(フェニルアミド)、N，N'-ビス(トリメチルシリル)-2，2'-ビフェニルジアミド等が挙げられる。また、本発明の一般式[1]の有機遷移金属錯体において、 $X^1$ 、 $X^2$ はハロゲン、アルキル、アリールまたはアルキルシリルを表し、ここでハロゲンとしてはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素であり、また、アルキルは好ましくは炭素数1～20のもの、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、tert-ブチルまたはシクロヘキシル等が挙げられ、また、アリールは好ましくは炭素数6～20のもの、例えば、フェニルまたは2、3、4、5、6位のいずれかに前記と同様のアルキル等の置換基を有する1～5置換フェニル等が挙げられ、アルキルシリルとしては、例えば、トリメチルシリル、ジメチルフェニルシリル等のアルキル基の炭素数が1～20の、アリール基(炭素数6～20)を含んでもよいアルキルシリル類)が挙げられる。

【0012】さらに、Yは、ホスフィン類、エーテル類またはアミン類であり、遷移金属に配位する中性の電子供与体である。具体的にはホスフィン類としてはトリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、ジメチルフェニルホスフィン、トリフェニルホスフィン等の、炭素数6～20のアリール基を含有してもよい、アルキル基の炭素数が1～20のトリアルキルホスフィン類またはアリール基の炭素数が6～20のトリアリールホスフィン類が挙げられ、エーテル類としてはジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1，2-ジメトキシエタン等が挙げられ、アミン類としてはトリメチルアミン、トリエチ

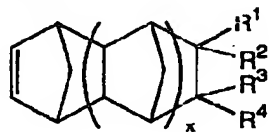
ルアミン等のトリアルキルアミン、ピリジン、ルチジン等が挙げられる。さらに、Mは周期表第6族から選ばれる遷移金属であり、好ましくはモリブデンまたはタングステンである。

【0013】本発明における有機金属化合物の金属としては周期表第1族金属、例えばリチウム、ナトリウム、カリウム等、または周期表第2族金属、例えばマグネシウム等、または周期表第4族金属、例えばチタン、ジルコニウム等、または周期表第13族金属、例えばアルミニウム、ガリウム等、または周期表第14族金属、例えばゲルマニウム、錫等が挙げられ、有機金属化合物としてはこれらのアルキル金属、アリール金属等である。さらに、具体的にはメチルリチウム、ブチルリチウム、フェニルリチウム、シクロペンタジエニルナトリウム、シクロペンタジエニルカリウム、エチルマグネシウムプロマイド、ブチルマグネシウムクロライド、tert-ブチルマグネシウムクロライド、ネオペンチルマグネシウムクロライド、ネオフィルマグネシウムクロライド、ジメチルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ジネオペンチルマグネシウム、ジシクロペンタジエニルチタニウムジクロライド、ジシクロペンタジエニルジメチルチタン、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、メチルアルミノミサン、ジエチルアルミニウムクロライド、トリメチルチンクロライド、テトラメチルチン、テトラブチルチン等を例示することができ、アルキル基の炭素数が1~20のアルキルアルミニウム類、アルキルマグネシウム類、アルキルチン類が好ましく用いられ、特にアルキルアルミニウム類が好ましく用いられる。また、これらの有機金属化合物は単独で用いても2種類以上の組み合わせで用いてもよい。

【0014】本発明において開環メタセシス重合する環状オレフィンとしては、モノ環状オレフィンまたは一般式[2]

【0015】

【化3】



[2]

(式中R<sup>1</sup> ~ R<sup>4</sup> はそれぞれ同一であっても異なってもよく、水素、アルキル、アリール、アラルキル、ニトリル、カルボキシル、アルコキシカルボニル、アルコキシ、ハロゲン、またはハロゲン化アルキルから選ばれ、xは0~3の整数を表す。)で表わされるものが好ましい。

【0016】一般式[2]の環状オレフィンは、xが0であるビシクロヘプトエンの誘導体、xが1であるテトラシクロドデセンの誘導体、xが2であるヘキサシクロ

ヘプタデセンの誘導体、xが3であるオクタシクロドセンの誘導体であり、R<sup>1</sup> ~ R<sup>4</sup> はそれぞれ同一であっても異なってもよく、水素、アルキル、アリール、アラルキル、ニトリル、カルボキシル、アルコキシカルボニル、アルコキシ、ハロゲンまたはハロゲン化アルキルから選ばれる。ここで、アルキルは炭素数1~20のアルキルまたは炭素3~20のシクロアルキルであり、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、tert-ブチルまたはシクロヘキシル等が挙げられる。アリールは炭素数6~20アリールであり、例えば、フェニルまたはナフチル等が挙げられ、アラルキルは炭素数7~20のアラルキルであり、例えば、ベンジル、フェネチル、フェニルイソプロピル、2-ナフチルメチル、2-ナフチルエチル、2-ナフチルイソプロピル等が挙げられ、アルコキシカルボニルは炭素数1~20のアルコキシカルボニルであり、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、メントキシカルボニル等が挙げられ、アルコキシは炭素数1から20のアルコキシであり、例えば、メトキシ、エトキシ、メントキシ等が挙げられる。また、ハロゲンとしては塩素、ヨウ素、臭素、フッ素であり、ハロゲン化アルキルは炭素数1~20のハロゲン化アルキルであり、例えば、フルオロメチル、クロロメチル、ブロモメチル、ジフルオロメチル、ジクロロメチル、ジブロモメチル、トリフルオロメチル、トリクロロメチル、トリブロモメチル等が挙げられる。

【0017】一般式[2]の環状オレフィンの具体例としては、ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-メチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-エチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-カルボキシビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-カルボキシメチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-ベンジルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-クロロビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-プロモビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-メトキシビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-エトキシビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-メチル-6-メチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-シアノビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-シアノ-5-メチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-ジシアノビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-シアノ-6-メチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-シアノ-6-メトキシビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-シアノ-6-カルボキシビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-シアノ-6-シアノビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-シアノ-6-トリフルオロメチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、

5-シアノ-6-フルオロピシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-シアノ-6-ジフルオロピシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-シアノ-6-フェニルピシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-シアノ-6-ベンジルピシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-シアノ-6-シクロヘキシルピシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン等の、シアノピシクロヘプトエン類、テトラシクロ [4. 4. 0. 1. 1<sup>2.5</sup>. 17.10] -3-ドデセン、8-メチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1. 1<sup>2.5</sup>. 17.10] -3-ドデセン、8-エチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1. 1<sup>2.5</sup>. 17.10] -3-ドデセン、8-カルボキシテトラシクロ [4. 4. 0. 1. 1<sup>2.5</sup>. 17.10] -3-ドデセン、8-カルボキシメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1. 1<sup>2.5</sup>. 17.10] -3-ドデセン、8-ベンジルテトラシクロ [4. 4. 0. 1. 1<sup>2.5</sup>. 17.10] -3-ドデセン、8-クロロテトラシクロ [4. 4. 0. 1. 1<sup>2.5</sup>. 17.10] -3-ドデセン、8-ブロモテトラシクロ [4. 4. 0. 1. 1<sup>2.5</sup>. 17.10] -3-ドデセン、8-メトキシテトラシクロ [4. 4. 0. 1. 1<sup>2.5</sup>. 17.10] -3-ドデセン、8-エトキシテトラシクロ [4. 4. 0. 1. 1<sup>2.5</sup>. 17.10] -3-ドデセン、8-メチル-9-メトキシテトラシクロ [4. 4. 0. 1. 1<sup>2.5</sup>. 17.10] -3-ドデセン、8-メチル-9-カルボキシメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1. 1<sup>2.5</sup>. 17.10] -3-ドデセン、8-フェニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1. 1<sup>2.5</sup>. 17.10] -3-ドデセン、8-シアノテトラシクロ [4. 4. 0. 1. 1<sup>2.5</sup>. 17.10] -3-ドデセン、8-シアノ-8-メチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1. 1<sup>2.5</sup>. 17.10] -3-ドデセン、8-ジシアノテトラシクロ [4. 4. 0. 1. 1<sup>2.5</sup>. 17.10] -3-ドデセン、8-シアノ-9-メチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1. 1<sup>2.5</sup>. 17.10] -3-ドデセン、8-シアノ-9-メトキシテトラシクロ [4. 4. 0. 1. 1<sup>2.5</sup>. 17.10] -3-ドデセン、8-シアノ-9-カルボキシメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1. 1<sup>2.5</sup>. 17.10] -3-ドデセン、8-シアノ-9-カルボキシテトラシクロ [4. 4. 0. 1. 1<sup>2.5</sup>. 17.10] -3-ドデセン、8-シアノ-9-シアノテトラシクロ [4. 4. 0. 1. 1<sup>2.5</sup>. 17.10] -3-ドデセン、8-シアノ-9-トリフルオロメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1. 1<sup>2.5</sup>. 17.10] -3-ドデセン、8-シアノ-9-フルオロテトラシクロ [4. 4. 0. 1. 1<sup>2.5</sup>. 17.10] -3-ドデセン、8-シアノ-9-ジフルオロテトラシクロ [4. 4. 0. 1. 1<sup>2.5</sup>. 17.10] -3-ドデセン、8-シアノ-9-フェニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1. 1<sup>2.5</sup>. 17.10] -3-ドデセン、8-シアノ-9-ベンジルテトラシクロ [4. 4. 0. 1. 1<sup>2.5</sup>. 17.10] -3-ドデセン、8-シアノ-9-

-シクロヘキシルテトラシクロ [4. 4. 0. 1. 1<sup>2.5</sup>. 17.10] -3-ドデセン等のシアノテトラシクロドデセン類、ヘキサシクロ [6. 6. 1. 1<sup>3.6</sup>. 110.13. 02.7. 09.14] -4-ヘプタデセン、11-メチルヘキサシクロ [6. 6. 1. 1<sup>3.6</sup>. 110.13. 02.7. 09.14] -4-ヘプタデセン、11-エチルヘキサシクロ [6. 6. 1. 1<sup>3.6</sup>. 110.13. 02.7. 09.14] -4-ヘプタデセン、11-カルボキシヘキサシクロ [6. 6. 1. 1<sup>3.6</sup>. 110.13. 02.7. 09.14] -4-ヘプタデセン、11-ベンジルヘキサシクロ [6. 6. 1. 1<sup>3.6</sup>. 110.13. 02.7. 09.14] -4-ヘプタデセン、11-カルボキシメチルヘキサシクロ [6. 6. 1. 1<sup>3.6</sup>. 110.13. 02.7. 09.14] -4-ヘプタデセン、11-メトキシヘキサシクロ [6. 6. 1. 1<sup>3.6</sup>. 110.13. 02.7. 09.14] -4-ヘプタデセン、11-エトキシヘキサシクロ [6. 6. 1. 1<sup>3.6</sup>. 110.13. 02.7. 09.14] -4-ヘプタデセン、11-メチル-12-カルボキシメチルヘキサシクロ [6. 6. 1. 1<sup>3.6</sup>. 110.13. 02.7. 09.14] -4-ヘプタデセン、11-シアノヘキサシクロ [6. 6. 1. 1<sup>3.6</sup>. 110.13. 02.7. 09.14] -4-ヘプタデセン、11-シアノ-11-メチルヘキサシクロ [6. 6. 1. 1<sup>3.6</sup>. 110.13. 02.7. 09.14] -4-ヘプタデセン、11-ジシアノヘキサシクロ [6. 6. 1. 1<sup>3.6</sup>. 110.13. 02.7. 09.14] -4-ヘプタデセン、11-シアノ-12-メチルヘキサシクロ [6. 6. 1. 1<sup>3.6</sup>. 110.13. 02.7. 09.14] -4-ヘプタデセン、11-シアノ-12-メトキシヘキサシクロ [6. 6. 1. 1<sup>3.6</sup>. 110.13. 02.7. 09.14] -4-ヘプタデセン、11-シアノ-12-カルボキシメチルヘキサシクロ [6. 6. 1. 1<sup>3.6</sup>. 110.13. 02.7. 09.14] -4-ヘプタデセン、11-シアノ-12-カルボキシヘキサシクロ [6. 6. 1. 1<sup>3.6</sup>. 110.13. 02.7. 09.14] -4-ヘプタデセン、11-シアノ-12-トリフルオロメチルヘキサシクロ [6. 6. 1. 1<sup>3.6</sup>. 110.13. 02.7. 09.14] -4-ヘプタデセン、11-シアノ-12-フルオロヘキサシクロ [6. 6. 1. 1<sup>3.6</sup>. 110.13. 02.7. 09.14] -4-ヘプタデセン、11-シアノ-12-ジフルオロヘキサシクロ [6. 6. 1. 1<sup>3.6</sup>. 110.13. 02.7. 09.14] -4-ヘプタデセン、11-シアノ-12-フェニルヘキサシクロ [6. 6. 1. 1<sup>3.6</sup>. 110.13. 02.7. 09.14] -4-ヘプタデセン、11-シアノ-12-ベンジルヘキサシクロ [6. 6. 1. 1<sup>3.6</sup>. 110.13. 02.7. 09.14] -4-ヘプタデセン、11-シアノ-12-シクロヘキシルヘキサシクロ [6. 6. 1. 1<sup>3.6</sup>. 110.13. 02.7. 0



9.14] -4-ヘプタデセン等のシアノヘキサシクロヘプタデセン類、オクタシクロ[8.8.0.1<sup>2.9</sup>.1<sup>4.7</sup>.1<sup>11.18</sup>.1<sup>13.16</sup>.0<sup>3.8</sup>.0<sup>12.17</sup>]-5-ドコセン、14-メチルオクタシクロ[8.8.0.1<sup>2.9</sup>.1<sup>4.7</sup>.1<sup>11.18</sup>.1<sup>13.16</sup>.0<sup>3.8</sup>.0<sup>12.17</sup>]-5-ドコセン、14-エチルオクタシクロ[8.8.0.1<sup>2.9</sup>.1<sup>4.7</sup>.1<sup>11.18</sup>.1<sup>13.16</sup>.0<sup>3.8</sup>.0<sup>12.17</sup>]-5-ドコセン、14-カルボキシオクタシクロ[8.8.0.1<sup>2.9</sup>.1<sup>4.7</sup>.1<sup>11.18</sup>.1<sup>13.16</sup>.0<sup>3.8</sup>.0<sup>12.17</sup>]-5-ドコセン、14-ベンジルオクタシクロ[8.8.0.1<sup>2.9</sup>.1<sup>4.7</sup>.1<sup>11.18</sup>.1<sup>13.16</sup>.0<sup>3.8</sup>.0<sup>12.17</sup>]-5-ドコセン、14-カルボキシメチルオクタシクロ[8.8.0.1<sup>2.9</sup>.1<sup>4.7</sup>.1<sup>11.18</sup>.1<sup>13.16</sup>.0<sup>3.8</sup>.0<sup>12.17</sup>]-5-ドコセン、14-メトキシオクタシクロ[8.8.0.1<sup>2.9</sup>.1<sup>4.7</sup>.1<sup>11.18</sup>.1<sup>13.16</sup>.0<sup>3.8</sup>.0<sup>12.17</sup>]-5-ドコセン、14-エトキシオクタシクロ[8.8.0.1<sup>2.9</sup>.1<sup>4.7</sup>.1<sup>11.18</sup>.1<sup>13.16</sup>.0<sup>3.8</sup>.0<sup>12.17</sup>]-5-ドコセン、14-メチル-15-カルボキシメチルオクタシクロ[8.8.0.1<sup>2.9</sup>.1<sup>4.7</sup>.1<sup>11.18</sup>.1<sup>13.16</sup>.0<sup>3.8</sup>.0<sup>12.17</sup>]-5-ドコセン、14-シアノオクタシクロ[8.8.0.1<sup>2.9</sup>.1<sup>4.7</sup>.1<sup>11.18</sup>.1<sup>13.16</sup>.0<sup>3.8</sup>.0<sup>12.17</sup>]-5-ドコセン、14-シアノ-14-メチルオクタシクロ[8.8.0.1<sup>2.9</sup>.1<sup>4.7</sup>.1<sup>11.18</sup>.1<sup>13.16</sup>.0<sup>3.8</sup>.0<sup>12.17</sup>]-5-ドコセン、14-ジシアノオクタシクロ[8.8.0.1<sup>2.9</sup>.1<sup>4.7</sup>.1<sup>11.18</sup>.1<sup>13.16</sup>.0<sup>3.8</sup>.0<sup>12.17</sup>]-5-ドコセン、14-シアノ-15-メチルオクタシクロ[8.8.0.1<sup>2.9</sup>.1<sup>4.7</sup>.1<sup>11.18</sup>.1<sup>13.16</sup>.0<sup>3.8</sup>.0<sup>12.17</sup>]-5-ドコセン、14-シアノ-15-メトキシオクタシクロ[8.8.0.1<sup>2.9</sup>.1<sup>4.7</sup>.1<sup>11.18</sup>.1<sup>13.16</sup>.0<sup>3.8</sup>.0<sup>12.17</sup>]-5-ドコセン、14-シアノ-15-カルボキシオクタシクロ[8.8.0.1<sup>2.9</sup>.1<sup>4.7</sup>.1<sup>11.18</sup>.1<sup>13.16</sup>.0<sup>3.8</sup>.0<sup>12.17</sup>]-5-ドコセン、14-シアノ-15-カルボキシオクタシクロ[8.8.0.1<sup>2.9</sup>.1<sup>4.7</sup>.1<sup>11.18</sup>.1<sup>13.16</sup>.0<sup>3.8</sup>.0<sup>12.17</sup>]-5-ドコセン、14-シアノ-15-シアノオクタシクロ[8.8.0.1<sup>2.9</sup>.1<sup>4.7</sup>.1<sup>11.18</sup>.1<sup>13.16</sup>.0<sup>3.8</sup>.0<sup>12.17</sup>]-5-ドコセン、14-シアノ-15-トリフルオロメチルオクタシクロ[8.8.0.1<sup>2.9</sup>.1<sup>4.7</sup>.1<sup>11.18</sup>.1<sup>13.16</sup>.0<sup>3.8</sup>.0<sup>12.17</sup>]-5-ドコセン、14-シアノ-15-フルオロオクタシクロ[8.8.0.1<sup>2.9</sup>.1<sup>4.7</sup>.1<sup>11.18</sup>.1<sup>13.16</sup>.0<sup>3.8</sup>.0<sup>12.17</sup>]-5-ドコセン、14-シアノ-15-ジフルオロオクタシクロ[8.8.0.1<sup>2.9</sup>.1<sup>4.7</sup>.1<sup>11.18</sup>.1<sup>13.16</sup>.0<sup>3.8</sup>.0<sup>12.17</sup>]-5-

ドコセン、14-シアノ-15-フェニルオクタシクロ[8.8.0.1<sup>2.9</sup>.1<sup>4.7</sup>.1<sup>11.18</sup>.1<sup>13.16</sup>.0<sup>3.8</sup>.0<sup>12.17</sup>]-5-ドコセン、14-シアノ-15-ベンジルオクタシクロ[8.8.0.1<sup>2.9</sup>.1<sup>4.7</sup>.1<sup>11.18</sup>.1<sup>13.16</sup>.0<sup>3.8</sup>.0<sup>12.17</sup>]-5-ドコセン、14-シアノ-15-シクロヘキシルオクタシクロ[8.8.0.1<sup>2.9</sup>.1<sup>4.7</sup>.1<sup>11.18</sup>.1<sup>13.16</sup>.0<sup>3.8</sup>.0<sup>12.17</sup>]-5-ドコセン等のシアノオクタシクロドコセン類を挙げることができる。

【0018】また、モノ環状オレフィンとしては、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘプテン、シクロオクテン等のシクロオレフィン類、さらには、シクロペンタジエンの二量体等も挙げられる。

【0019】本発明において用いられる不飽和結合を有する化合物としては、例えば、エチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキセン、オクテン等の $\alpha$ -オレフィン、または、シクロプロペン、3,3-ジメチルシクロプロペン、3-メチル-3-フェニルシクロプロペン、3-ジフェニルシクロプロペン等のシクロオレフィン類、または、ビニルトリメチルシラン、アリルトリメチルシラン、アリルトリエチルシラン、アリルトリイソプロピルシラン等のケイ素含有オレフィン類、または、ペンタジエン、ヘキサジエン、ヘプタジエン等のジエン類、または、スチレン、ジビニルベンゼン等の芳香族ビニル類、または、メチルメタクリレート、メチルアクリレート等の(メタ)アクリル酸エステル類が挙げられる。これら不飽和結合を有する化合物は2種類以上を併用してもよい。

【0020】本発明において共存させる不飽和結合を有する化合物の使用量は、不飽和結合を有する化合物の環状オレフィンに対するモル比で好ましくは0.001~100、より好ましくは0.01~10の範囲であり、不飽和結合を有する化合物の有機遷移金属錯体に対するモル比で好ましくは0.1~1000、より好ましくは1~500の範囲である。

【0021】本発明の重合触媒の組成は、一般式[1]で表される有機遷移金属錯体に対する有機金属化合物のモル比で好ましくは0.01~100であり、より好ましくは0.1~10である。この触媒組成で有機遷移金属錯体と有機金属化合物を環状オレフィンのモノマーに別々に、予め接触させることなく加えてもよいが、高い触媒活性を得るためには、有機遷移金属錯体と有機金属化合物を予め接触させてから環状オレフィンに加えて、重合反応を開始させる方が好ましい。その際の接触温度は-50℃から150℃であり、接触時間は24時間以下である。

【0022】さらに、有機遷移金属錯体、有機金属化合物および上記の不飽和結合を有する化合物を予め接触させて触媒の調製をした重合触媒を用いることで触媒の開始剤効率を高めることができる。その際の有機遷移金

属錯体と不飽和結合を有する化合物の接触量は、有機遷移金属錯体に対する不飽和結合を有する化合物のモル比で0.1~100であり、好ましくは1~20である。その際の接触温度は-50℃から150℃であり、接触時間は24時間以下である。

【0023】本発明の開環メタセシス重合において有機遷移金属錯体に対する環状オレフィンの使用量は、モル比で10~10000であり、好ましくは50~5000である。また、この重合は無溶媒でも実施することができるが、溶媒を使用してもよい。使用する溶媒としては、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、ジメトキシエタン、ジオキサン等のエーテル類、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、デカリン等の脂肪族環状炭化水素、メチレンジクロライド、シクロロエタン、ジクロロエチレン、テトラクロロエタン、クロロベンゼン、トリクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素等が挙げられ、これらの2種類以上を混合使用しても良い。

【0024】本発明における開環メタセシス重合で溶媒を使用する場合の環状オレフィンの濃度は、0.01~100mol/L (リットル) の範囲であり、重合濃度は、-30~150℃で、好ましくは常温~100℃である。また、重合時間は10分~15時間の範囲である。さらに、重合反応を停止するためにアルデヒド類、ケトン類、アルコール類等を使用しても良い。

【0025】溶液重合の場合、重合反応を停止した後、アルコール等の貧溶媒に加えてポリマーを沈殿させ、濾過または遠心分離等によってポリマーを回収、乾燥の後、開環メタセシスポリマーを得ることができる。また、懸濁重合の場合は貧溶媒に加えて、そのまま、濾過または遠心分離等によってポリマーを回収、乾燥の後、開環メタセシスポリマーを得ることができる。

【0026】

【実施例】以下の実施例によって本発明を詳細に説明するが、本発明がこれらの実施例にのみ限定されるものではない。

【0027】実施例において示されたポリマーの平均分子量については、得られた開環メタセシスポリマーをクロロホルム中に溶解し、GPC検出器として日本分光社製830-R I、カラムとしてShodex k-805, 804, 803, 802.5を使用し、室温にて流速1.0ml/minの条件下で測定した。尚、測定値はポリスチレンスタンダードにて較正した値である。

【0028】実施例1

窒素ガス雰囲気下でW(N-2, 6-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-Me<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>(O-t-Bu)<sub>2</sub>(thf=テトラヒドロフラン)(29.6mg, 0.05mmol)をトルエ

ン(2.0ml)に溶解し、それにトリエチルアルミニウム(11.4mg, 0.1mmol)を加えて、室温で1時間攪拌し重合触媒溶液(a)を調整した。25mlフラスコ中にて8-シアノテトラシクロ[4.4.0.1.1<sup>2,5</sup>.17.10]-3-ドデセン、(185mg, 1.0mmol)を乾燥テトラヒドロフラン(10ml)に溶解し、更に1.5-ヘキサジエン(20.8mg, 0.25mmol)を混合して調整したモノマー溶液に、上述の重合触媒溶液(a)を0.1ml加え、室温で1時間反応を行った。ベンズアルデヒド(10.4mg, 0.098mmol)を加え、30分間攪拌した後、ポリマー溶液を攪拌下で60mlのメタノールに加え、沈殿させた。濾過、乾燥し、130mgのポリマーを得た。得られたポリマーのGPC分析を行ったところクロマトグラフは単一のピークであり、その数平均分子量(Mn)は32500で、分子量分布指数(Mw/Mn)は2.63であった。

【0029】実施例2

実施例1のトリエチルアルミニウム、および8-シアノテトラシクロ[4.4.0.1.1<sup>2,5</sup>.17.10]-3-ドデセンに代えて、それぞれジエチルアルミニウムクロライドを12.0mg(0.1mmol)、および8-メチルテトラシクロ[4.4.0.1.1<sup>2,5</sup>.17.10]-3-ドデセン(174mg)を使用したこと以外は実施例1と同様に行った。ポリマー収量は170mgであり、GPCは単一のピークであり、Mnは13200、Mw/Mnは2.70であった。

【0030】実施例3

窒素ガス雰囲気下でW(N-2, 6-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-Me<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>(O-t-Bu)<sub>2</sub>(thf)(29.6mg, 0.05mmol)をトルエン(2.0ml)に溶解し、それにトリエチルアルミニウム(11.4mg, 0.1mmol)、1.5-ヘキサジエン(17.3mg, 0.210mmol)を加えて、室温で1時間攪拌し重合触媒溶液(b)を調整した。25mlフラスコ中にて8-シアノテトラシクロ[4.4.0.1.1<sup>2,5</sup>.17.10]-3-ドデセン、(185mg, 1.0mmol)を乾燥テトラヒドロフラン(10ml)に溶解し、更に1.5-ヘキサジエン(13.9mg, 0.169mmol)を混合して調整したモノマー溶液に、上述の重合触媒溶液(b)を0.1ml加え、室温で1時間反応を行った。以後、実施例1同様に重合停止、ポリマー回収操作を行った結果、175mgのポリマーを得た。得られたポリマーのGPC分析を行ったところクロマトグラフは単一のピークであり、その数平均分子量(Mn)は34300で、分子量分布指数(Mw/Mn)は2.60であった。

【0031】実施例4

窒素ガス雰囲気下でW(N-2, 6-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-Me<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>(O-t-Bu)<sub>2</sub>(thf)(29.6mg, 0.05mmol)をトルエ

g, 0.05mmol)をトルエン(2.0ml)に溶解し、それにトリエチルアルミニウム(11.4mg, 0.1mmol)、アリルトリメチルシラン(23.9mg, 0.210mmol)を加えて、室温で1時間攪拌し重合触媒溶液(c)を調整した。25mlフラスコ中にて8-シアノテトラシクロ[4.4.0.1.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン、(185mg, 1.0mmol)を乾燥テトラヒドロフラン(10ml)に溶解し、更にアリルトリメチルシラン(19.3mg, 0.169mmol)を混合しモノマー溶液に重合触媒溶液(c)を0.1ml加え、室温で1時間反応を行った。以後、実施例1同様に重合停止、ポリマー回収操作を行った結果、150mgのポリマーを得た。得られたポリマーのGPC分析を行ったところクロマトグラフは単一のピークであり、その数平均分子量(Mn)は60800で、分子量分布指数(Mw/Mn)は2.08であった。

#### 【0032】実施例5

実施例1において1,5-ヘキサジエンを無添加としたこと及び重合触媒溶液(a)の添加量を0.8mlとしたことを除き、その他の実験操作はすべて同様に行ったところ、185mgのポリマーが回収された。得られたポリマーのGPCは単一のピークであり、Mnは79600、Mw/Mnは2.69であった。

#### 【0033】実施例6

実施例5において重合触媒溶液(a)の調製条件を、60℃、1時間攪拌としたことを除き、その他の実験操作はすべて同様に行ったところ、184mgのポリマーが回収された。得られたポリマーのGPCは単一のピークであり、Mnは56800、Mw/Mnは4.28であ

った。

#### 【0034】実施例7

実施例5において重合触媒溶液(a)の調製時に、3-メチル-3-フェニル-シクロプロペン6.5mg(0.05mmol)を添加し、又、触媒の調製条件を3時間攪拌したことを除き、その他の実験操作はすべて同様に行ったところ、183mgのポリマーが回収された。得られたポリマーのGPCは単一のピークであり、Mnは61000、Mw/Mnは3.80であった。

#### 【0035】実施例8

実施例1のトリエチルアルミニウムに代えてネオフィルマグネシウムクロライドを19.3mg(0.1mmol)使用したこと以外は実施例1と同様に行った。ポリマー収量は62mgであり、GPCは単一のピークであり、Mnは26600、Mw/Mnは4.50であった。

#### 【0036】実施例9

実施例1において重合触媒溶液(a)を調製せずに、W(N-2,6-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-Me<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>(O-t-Bu)<sub>2</sub>(thf)(11.8mg, 0.02mmol)トリエチルアルミニウム(4.6mg, 0.04mmol)を直接重合溶液に加えたところ、ポリマー収量は10mgであった。

#### 【0037】

【発明の効果】本発明により有機遷移金属錯体と有機金属化合物からなる重合触媒を用いて環状オレフィン、特に極性基を有する環状オレフィンを副反応を起こすことなく高い触媒効率で、開環メタセシス重合体を製造する開環メタセシス重合ができ、工業的に極めて有用である。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**